

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-279829

(43)公開日 平成10年(1998)10月20日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 9 C 3/10

C 0 9 C 3/10

B 0 1 J 2/00

B 0 1 J 2/00

B

19/00

19/00

N

C 0 8 K 9/04

C 0 8 K 9/04

C 0 9 C 1/28

C 0 9 C 1/28

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 4 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平9-88412

(71)出願人 000002200

セントラル硝子株式会社

山口県宇部市大字沖宇部5253番地

(22)出願日

平成9年(1997)4月7日

(72)発明者 大橋 満也

埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラル硝子株式会社化学研究所内

(72)発明者 杉本 博美

埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラル硝子株式会社化学研究所内

(74)代理人 弁理士 西 義之

(54)【発明の名称】 撥水性複合粒子およびこれを用いた撥水性材料

(57)【要約】

【課題】 耐水性に優れた撥水性複合粒子の提供。

【解決手段】 水に対する湿潤熱が6～500mJ/m<sup>2</sup>の範囲にある基材粒子に、低分子量PTFEを被覆してなる撥水性複合粒子で、該基材粒子が、シリカ、マイカ、カーボンブラック、活性炭のうち少なくとも1種類以上からなる撥水性複合粒子である。また、基材表面に接着層を介して、当該撥水性複合粒子よりなる粗面を形成し撥水性材料とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水に対する湿潤熱が  $6 \sim 500 \text{ mJ/m}^2$  の範囲にある基材粒子に、低分子量 PTFE を被覆してなる撥水性複合粒子。

【請求項 2】 基材粒子が、シリカ、マイカ、カーボンブラック、活性炭のうち少なくとも 1 種類以上からなることを特徴とする請求項 1 記載の撥水性複合粒子。

【請求項 3】 請求項 2 に記載のシリカが、水に浸漬したときの吸水率が  $5 \sim 50 \text{ wt\%}$  の範囲であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の撥水性複合粒子。

【請求項 4】 請求項 2 に記載のシリカが、BET 比表面積が  $500 \sim 3000 \text{ m}^2/\text{g}$  の範囲であり、かつ吸油量が  $0.15 \sim 1.5 \text{ ml/g}$  の範囲であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の撥水性複合粒子。

【請求項 5】 請求項 2 に記載のシリカが、シリカゲルであることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の撥水性複合粒子。

【請求項 6】 低分子量 PTFE の平均分子量が、 $500 \sim 15000$  であることを特徴とする請求項 1 ～請求項 5 記載の撥水性複合粒子。

【請求項 7】 基材表面に接着層を介して、請求項 1 ～請求項 6 記載の撥水性複合粒子よりなる粗面が形成されていることを特徴とする撥水性材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、耐水性に優れた撥水性複合粒子とこれを用いて基材表面に撥水層を形成した撥水性材料に関するものである。

## 【0002】

【従来技術】 フッ素系樹脂は優れた撥水性を有し防水、防汚等を目的として多くの分野で実用化されている。しかしながら、フッ素系樹脂の中でも比較的撥水性の高い PTFE でさえ、表面に付着する水滴を完全に防止するほどの撥水効果はなく、その表面に水滴を残し、そこに付着するダスト等により表面が汚染されてその撥水効果が著しく低減されるような問題点がある。このような問題に対して、撥水表面を粗面化することにより撥水性を更に向上させ、撥水効果を高める方法が考案されている。すなわち、PTFE 表面を熱処理することにより粗面化する方法（特開平 7-145253 号公報）、塗膜やメッキ中に PTFE 粒子を分散させた材料（特開平 4-283268 号公報、特開平 6-122838 号公報）等が開示されている。しかしながら、これらの材料は、いずれも表面の凹凸を機械的強度の低い PTFE で形成しているため、摩擦などに対する耐久性が低いものとなる。撥水性粒子の機械的強度を改善するためには、PTFE より機械的強度の大きい粒子上に PTFE を被覆、複合化することが考えられるが、基材が PTFE で完全に覆うことは難しく、基材の影響が撥水性に現れるため、PTFE 単独より撥水性が低く、また長期にわた

る耐水性が問題となる。

## 【0003】

【問題点を解決するための具体的手段】 本発明者らは、かかる従来技術の問題点に鑑み鋭意検討の結果、特定の基材粒子に低分子量 PTFE を被覆した粒子と被覆層とからなる複合撥水性粒子を用いることにより、本発明に到達したものである。

【0004】 すなわち本発明は、水に対する湿潤熱が、 $6 \sim 500 \text{ mJ/m}^2$  の範囲にある基材粒子に、低分子量 PTFE を被覆してなる撥水性複合粒子、および、基材表面に接着層を介して、該撥水性複合粒子よりなる粗面が形成されていることを特徴とする撥水性材料をそれぞれ提供するものである。

【0005】 本発明によれば低分子量 PTFE と基材粒子との密着性が高い撥水性複合粒子が得られることに加え、たとえ低分子量 PTFE が基材粒子を覆っていない部分があっても吸水劣化する割合が小さく、長期間にわたる耐水性が確保される。

【0006】 本発明において使用する基材粒子としては、水との親和力に関連のある湿潤熱ができるだけ小さい材質が好ましいが、PTFE の湿潤熱  $6 \text{ mJ/m}^2$  以下の材料を用いる場合は、この基材単体で用いる方が撥水性が高くなる。したがって、具体的にはシリカ、マイカ、カーボンブラック、活性炭等の湿潤熱が  $6 \sim 500 \text{ mJ/m}^2$  の範囲にある基材粒子が使用される。これらの基材のうちシリカ以外は着色しており、塗料等の用途には白色のシリカが好ましい。また、湿潤熱は、サーミスターによる直接測熱方法により測定した。

【0007】 一般にシリカは、その製法により湿式法のシリカゲル、ホワイトカーボン、および乾式法のシリカ（いわゆるアエロジル）の 3 種類に分類されるが、ホワイトカーボン、乾式法シリカでは、数  $10 \sim 100 \text{ nm}$  の 1 次粒子が凝集体を形成しており、容易に凝集が解けるため機械的強度が小さくなり、撥水性複合粒子の基材として好ましくない。また、シリカゲルではゲル化によって 2 次粒子の強度がある程度高められているが、一般に多孔質であり、吸湿性に富むため耐水性が低いことが示唆される。

【0008】 本発明者らは、シリカを種々検討した結果、吸水率が  $5 \sim 50 \text{ wt\%}$  の範囲のシリカを基材に用いることで耐水性が良好な撥水性複合粒子を得ることができた。吸水率の低いシリカとして疎水性シリカも考えられるが、疎水性シリカでは耐水性は大幅に改善されるものの、疎水化処理することでシラノール基が減少し、1 次粒子間の結合が弱くなるため 2 次粒子の強度低下につながり好ましくない。本発明において、最適にはシリカゲルを用いるのが好ましい。

【0009】 基材と低分子量 PTFE との密着性を高めるためには、細孔径の小さいもの、すなわち比表面積が大きく吸油量の小さいシリカ、具体的には BET 比表面

積が $500 \sim 3000 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲であり、かつ吸油量が $0.15 \sim 1.5 \text{ ml/g}$ の範囲のシリカを用いることが好ましい。粒径については $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましく、これ以下の場合には前述したように凝集による2次粒子を形成し結果的に機械的強度が低下する。また、これ以上の粒径では複合粒子を基材の表面に被覆した場合、撥水効果により水は球状になるものの、粒子間に水滴が入り込み表面より落下しにくくなることもあるため好ましくない。

【0010】本発明において、使用する低分子量フッ素樹脂としては、平均分子量が $500 \sim 15000$ 、好ましくは $500 \sim 3000$ のフッ素樹脂を指し、テロメリゼーション、本出願人が、すでに提案した製造法（特公平1-49404号公報、特公平6-67859号公報）等で製造された低分子量PTFE、低分子量FEP、低分子量PFA、低分子量CTFE等が使用できる。特公平1-49404号公報、特公平6-67859号公報記載の方法による低分子量フッ素樹脂は、 $\text{F}_2$ 、 $\text{NF}_3$ 、ハロゲン化フッ化物および希ガスのフッ化物の少なくとも1種とを接触反応させることにより得られるもので、該低分子量フッ素樹脂の末端基が $\text{CF}_3$ となっている割合が他法による低分子量フッ素樹脂と比較して多く、撥水性が優れているため好適に使用される。

【0011】本発明における撥水性複合粒子の製造方法には、本出願人がすでに提案した製造法（特開平7-251060号公報）、すなわち、低分子量PTFEが該低分子量PTFEより機械的強度の大きい粒子上に被覆されてなる撥水性複合粒子で、低分子量PTFEよりも機械的強度が大きい一次粒子上に、低分子量PTFEを被覆した後に解砕および粉砕することを特徴とする撥水性複合粒子の製造法が好適に用いられる。

【0012】本発明の撥水性複合粒子により、被覆される基材の材質や形状は特に限定はなく、一般に塗装が可能なものであればどのようなものにでも使用できる。また、接着層についてはエポキシ樹脂、ウレタン樹脂等の一般の接着や塗装に用いられるものや、耐候性の高いフッ素樹脂が使用できる。その接着層の厚みは使用する複合粒子の半径以上であることが好ましく、それ以下であると十分な接着強度が得られない。

【0013】以上のようにして得られた撥水性複合粒子を用いて基材上に撥水層を形成した撥水性材料は、機械的強度、撥水性ともに高く、長期間にわたる耐水性も確保できるものである。

【0014】

【実施例】以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はかかる実施例により限定されるものではない。

【0015】実施例1～11、比較例1～2

実施例、比較例に示した撥水性複合粒子および評価用撥水性材料（塗膜）は、すべて以下のように調製した。

【0016】平均分子量3000の低分子量PTFEと基材粒子とを所定の混合比で混合し、 $350^\circ\text{C}$ で1時間加熱攪拌した後、室温まで冷却した。得られた複合粒子を小型粉砕器で粉砕し、固結分を解砕した。なお、低分子量PTFEとの混合比は、低分子量PTFEが過剰とならないように固結の有無を観察して最適化を行った。

【0017】このようにして得られた撥水性複合粒子を有機溶媒（酢酸ブチル）と1：1の割合で混合分散し、これにフッ素樹脂液（セントラル硝子(株)製：セフラルコートA202B（CTFE、ビニルエステル、OH含有アリルエーテル、酸との共重体））と硬化剤を添加し十分に混合して撥水性樹脂とした。次に、作成した撥水性樹脂をアルミ基板上に塗布し、常温で乾燥させ樹脂層を完全に硬化させた。

【0018】得られた撥水性材料（塗膜）は、それぞれ以下に示した撥水性試験、耐久性試験、耐水性試験により評価を行った。表1中の各実施例、比較例を特にシリカゲルについて比較すると、明らかに本発明の撥水性複合粒子が耐水性に関して優位性を有することがわかる。また、湿潤熱の低いものほど撥水性が高く、 $500 \text{ mJ/m}^2$ 以下の湿潤熱を持つ複合基材では極めて高い撥水性を示すことがわかる。

〔評価方法〕

1. 撥水性試験

直径2mmの水滴に対する接触角（ $25^\circ\text{C}$ ）を測定した。

2. 耐久性試験

図1に示した摺動試験機を用いて、塗膜1と摺動面に紙3を取り付けた棒に、荷重用重り2（約 $25 \text{ g/cm}^2$ の負荷）をセットし、100回摺動させた後、撥水性試験を行い、試験前の接触角と比較した。

3. 耐水性試験

純水を入れたビーカーに試験片を浸漬し、30日後の撥水性試験をそれぞれ行った。

【0019】

【表1】

		複合基材					水に対する接触角 (°)		
		材質	粒径 (μm)	湿潤熱 (mJ/m <sup>2</sup> )	吸水率 (%)	吸油量 (ml/g)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	撥水性試験	耐久性試験
実施例	1	シリカゲル	3	210	44	0.95	700	158	135
	2	シリカゲル	6	210	44	0.95	700	155	137
	3	カーボンブラック	5	40	—	0.8	250	160	144
	4	活性炭	20	130	—	—	1100	160	145
	5	マイカ	10	480	—	0.65	—	155	128
	6	シリカゲル	1.8	210	160	3.1	300	145	115
	7	シリカゲル	3	210	80	1.6	500	130	132
	8	約イタカーボン	0.02	90	—	1.5	100	150	110
	9	アロジール	0.01	90	—	—	200	152	108
	10	疎水性シリカ	6	50	—	0.95	700	160	112
	11	疎水性シリカ	1.8	50	—	3.1	300	160	110
比較例	1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40	580	—	—	0.8	133	127
	2	CaF <sub>2</sub>	10	1050	—	—	—	112	—

【0020】

【発明の効果】本発明による撥水性複合粒子を用いることにより、機械的強度、撥水性ともに高い撥水性材料が得られ、その撥水性材料は長期間にわたる耐水性を確保できる。

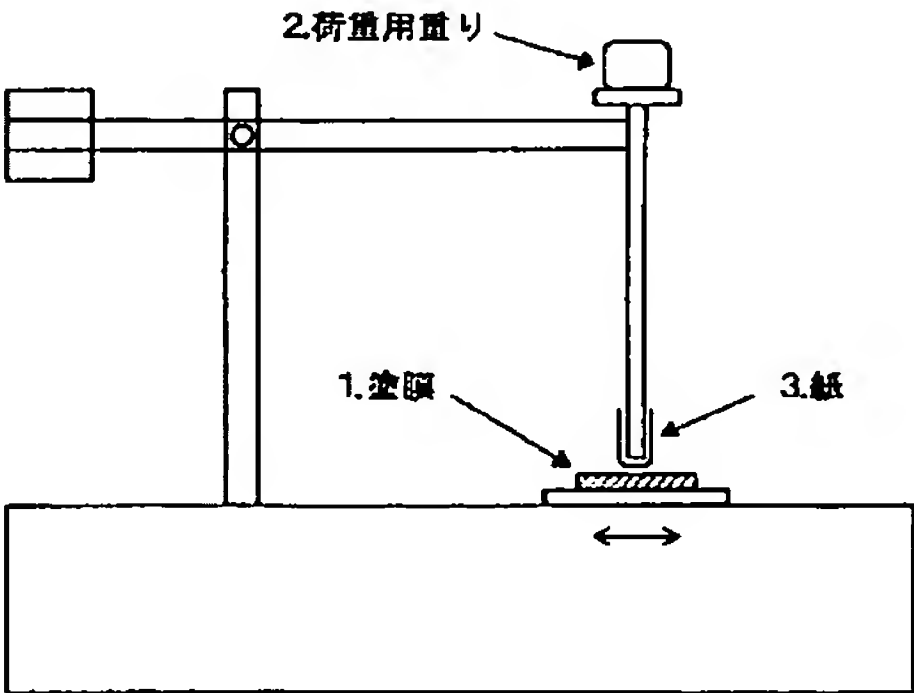
【図面の簡単な説明】

【図1】摺動試験機の概略図である。

【符号の説明】

- 1 塗膜
- 2 荷重用重り
- 3 紙

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
C09C 1/40  
1/56  
// C09K 3/18

識別記号  
102

F I  
C09C 1/40  
1/56  
C09K 3/18 102